

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 210 607
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86110268.9

51 Int. Cl. 4: C07C 69/54, C07C 67/08,
C09J 3/14, C09K 3/12

22 Anmeldetag: 25.07.86

30 Priorität: 02.08.85 DE 3527717

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/06

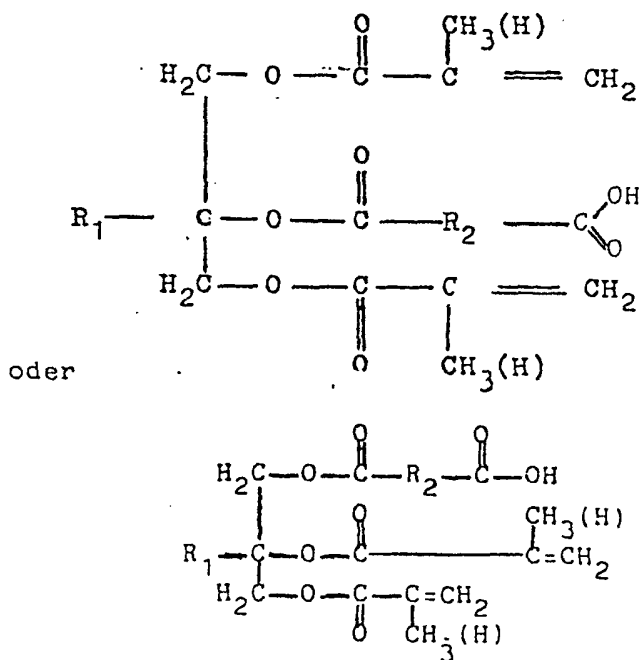
64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

72 Erfinder: Marten, Klaus, Dr.
Röntgenstrasse 2
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Kammer, Lothar
Gelbelstrasse 102
D-3000 Hannover 1(DE)

54 Neue (Meth)acrylsäureester sowie deren Verwendung.

57 Neue Verbindung der allgemeinen Formel:



EP 0 210 607 A2

wobei R₁ entweder H oder ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist und R₂ eine freie Carboxylgruppe und keine Heteroatome aber gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, der aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Natur sein kann, sowie Gemische der beiden stellungsisomeren Typen sowie Verwendung der Ester in bei Sauerstoffausschluß sowie mittels Aktivierungsmittel sowie energiereicher Strahlung vernetzbaren Klebe-, Dichtungs- und Füllmassen.

"Neue (Meth)acrylsäureester sowie deren Verwendung"

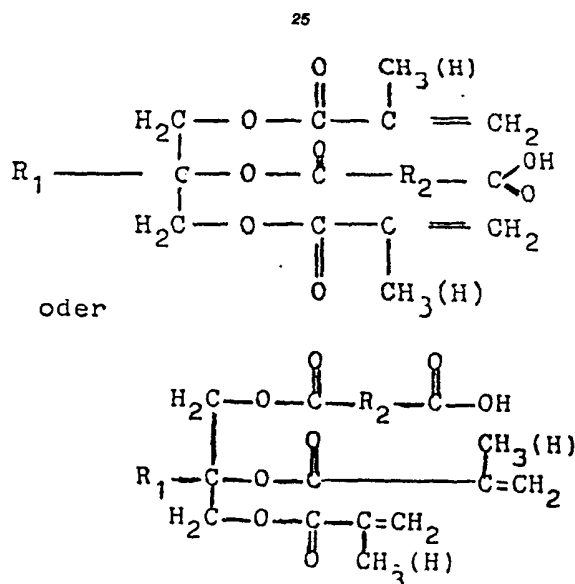
Die Erfindung betrifft neue (Meth)acrylsäureester sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen. Ferner bezieht sich die Erfindung auf lagerstabile bei Sauerstoffausschluß durch Aktivatoren oder durch UV-Initiierung härtbare Systeme auf Basis von Estern der Methacrylsäure und/oder Acrylsäure, die sich zum Kleben, Dichten, Füllen und Beschichten, insbesondere metallischer Flächen, eignen.

Verbindungen, die mehr als eine (Meth)acrylsäureestergruppierung im Molekül enthalten, sind seit langem bekannt und werden als insbesondere auch anaerob härtende Klebe-, Dicht-, Füll- und Beschichtungsmassen eingesetzt. Häufig werden zu diesem Zweck wenigstens 2 (Meth)acrylsäureestergruppen im Molekül enthaltende Verbindungen verwendet. Durch Variation des Grundmoleküls können bestimmte gewünschte Eigenschaften dieser Massen beeinflußt werden. Neben einer raschen Aushärtezeit, insbesondere einer relativ kurzen Zeit bis zum Erreichen einer Anfangsfestigkeit, werden meist auch gute Festigkeiten an glatten Oberflächen und bei Temperaturbelastung gewünscht.

Seit längerem sind Massen bekannt, die entweder gute Festigkeiten an glatten Oberflächen erreichen oder aber eine gute Thermoresistenz aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, solche (Meth)acrylsäureester zu finden, die sowohl eine rasche Aushärtezeit als auch eine gesteigerte Festigkeit an glatten Oberflächen aufweisen, wenn sie anaeroben Bedingungen ausgesetzt werden. Eine weitere Aufgabe bestand darin, entweder als alleinige Komponente oder als wesentlichen Bestandteil von bei Ausschluß von Sauerstoff härt- bzw. vernetzbaren Mischungen oder Kleb-, Dichtungs- oder Füllmitteln mit einem weiten Bereich technisch erwünschter günstiger Eigenschaften zu liefern. Ausserdem sollten die neuartigen Abmischungen zusätzlich durch energiereiche Strahlung wie UV-Licht oder Elektronenstrahlung härtbar sein.

Erfindungsgemäß sind die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel:



wobei R₁ entweder H oder ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist und R₂ keine Heteroatome aber gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, der aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Art sein kann, sowie Gemische der beiden stellungs-

someren Typen. Ester, in denen der Methacrylsäurerest vorliegt, sind bevorzugte Verbindungen hinsichtlich vieler Anwendungen.

Zur Herstellung der neuen Ester geht man von den entsprechenden trifunktionellen Alkoholen aus, wobei man in an sich bekannter Weise eine partielle Veresterung mit (Meth)acrylsäure durchführt. Natürlich ist es auch möglich, in ebenfalls an sich bekannter Weise eine Umesterung mit den Methyl- oder Ethylestern der genannten Säure vorzunehmen. Im allgemeinen entstehen bevorzugt die 1,3-Ester neben den 1,2-Estern der Triole. Selbstverständlich hat man dafür zu sorgen, daß keine vorzeitige Polymerisation eintritt.

Dies gilt ebenso für den zweiten Verfahrensschritt, die Umsetzung der freien Hydroxylgruppen mit den Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden. Als Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride sind insbesondere die aus der Gruppe von Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Hexahydrophthalsäure, Phthalsäure oder Bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure geeignet. Das molare Verhältnis von Hydroxylgruppe zu Dicarbonsäure bzw. Anhydrid soll etwa 1:1 betragen.

Die neuen Di(meth)acrylate unterscheiden sich von den bisher bekannten durch die deutliche Verbesserung der Haftung an glatten Oberflächen bei gleichzeitiger Erhöhung der Thermoresistenz.

Gegenstand der Erfindung sind demnach weiterhin erhaltbare Klebe-, Dicht-, Füll- und Beschichtungsmassen, die als wesentlichen Bestandteil die vorstehend beschriebenen Verbindungen enthalten. Im allgemeinen liegen diese, bezogen auf andere copolymerisierbare Verbindungen in einer Menge von 10 -90 %, bevorzugt 20 -70 % vor.

Als weitere polymerisierbare Verbindungen können in diesen Massen sowohl Mono(meth)acrylsäureester als auch Bis(meth)acrylsäureester verwendet werden.

Auch kann die Mitverwendung von freien polymerisierbaren Carbonsäuren wie z.B. (Meth)acrylsäure in untergeordneter Menge angezeigt sein.

Für bestimmte Anwendungszwecke können noch Zusätze von Verdickungsmitteln, Weichmachern und Farbstoffen sowie geeigneten Polymerisationsbeschleunigern erfolgen.

Die so hergestellten Massen sind, je nach Härtingsprinzip und Startersystem, zum Verbinden, Abdichten, Ausfüllen oder Beschichten unterschiedlichster Materialien insbesondere dann geeignet, wenn glatte Oberflächen vorliegen und gleichzeitig eine Temperaturbelastbarkeit gefordert wird.

Verwendung können die neuen Ester der (Meth)acrylsäure auch als solche Klebmittel finden, die durch Aktivierungsmittel und/oder bei Bestrahlung durch UV-Licht oder Elektronenstrahlen härtbar bzw. vernetzbar sind.

1) Herstellungsbeispiel

In einer heizbaren, mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Reaktionsapparatur wurden 1,15 Mol (262 g) Di(meth)acrylsäureester des Glycerins vorgelegt und mit 850 ppm Hydrochinon zwecks Stabilisierung versetzt.

Unter Rühren wurde auf 50 °C Innentemperatur erhitzt und 1/2 Mol Bernsteinsäureanhydrid (50 g) sowie 0,05 % Benzyltrimethylammoniumchlorid - (bezogen auf den gesamten Ansatz) zugesetzt und die Temperatur auf 80 °C gesteigert. Dann wurden weitere 25 g Anhydrid zudosiert und wiederum auf 80 °C gebracht. Anschließend wurden die restlichen 25 g Anhydrid zugegeben und 8 Stunden bei 80 °C gerührt. Zur Beendigung wurden 0,8 Gew.-% wasserfreies Ethanol zudosiert und in stündlichem Abstand die Säurezahl bestimmt. Nachdem der theoretische Wert erreicht war, ließ man auf Zimmertemperatur abkühlen.

2) Klebstoffe

Es wurden zwei verschiedene anaerobe Kleber hergestellt; sie bestanden aus:

2a) 50 % Methacrylsäureester gemäß Beispiel 1 und

46 % Triethylenglykoldimethacrylat sowie

3 % Cumolhydroperoxidlösung (70 %ig in Cumol) und

1 % Tri-n-butylamin

2b) 96 % Methacrylsäureester gemäß Beispiel 1

3 % Cumolhydroperoxidlösung (70 %ig in Cumol) und

1 % Tri-n-butylamin

Zur Stabilisierung enthielten die Kleber insgesamt 0,01 Gew.-% an Hydrochinon.

Auch wurde ein Vergleichskleber hergestellt, der als polymerisierende Komponente nur Triethylenglykoldimethacrylat enthielt.

Es wurde mit den anaeroben Klebstoffen an rost- und fettfreien Lagerwellen und zylindrischen Ringen die Druckscherfestigkeit bestimmt, wobei unterschiedlich raue Oberflächen gewählt wurden.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die gefundenen Werte nach 72 Stunden bei 20 °C wiedergegeben:

Tabelle 1:

Klebstoff	rauhe Oberfläche $R_z = 6 - 10 \mu m$	glatte Oberfläche $R_z = 1 - 2 \mu m$
2a	22 N/mm ²	25 N/mm ²
2b	18 N/mm ²	27 N/mm ²
Vergleich	13 N/mm ²	25 N/mm ²

In der nachstehenden Tabelle 2 ist die Druckscherfestigkeit nach 72-stündiger Lagerung bei 20 °C und 3-stündiger Belastung bei 210 °C und Prüfung bei dieser Temperatur wiedergegeben:

Tabelle 2:

Klebstoff	rauhe Oberfläche $R_z = 6 - 10 \mu m$	glatte Oberfläche $R_z = 1 - 2 \mu m$
2a	12,1 N/mm ²	14,7 N/mm ²
2b	8,0 N/mm ²	10,3 N/mm ²
Vergleich	5,2 N/mm ²	3,1 N/mm ²

Ansprüche

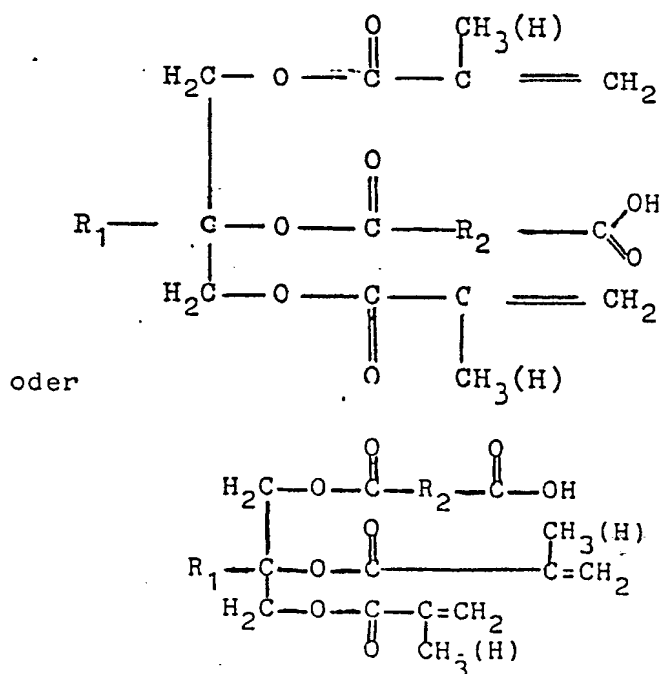
1. Neue Verbindung der allgemeinen Formel:

45

50

55

5



wobei R₁ entweder H oder ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist und R₂ eine freie Carboxylgruppe und keine Heteroatome aber gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, der aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Natur sein kann, sowie Gemische der beiden stellungsisomeren Typen.

2. Neue Verbindungen der allgemeinen Formel nach Anspruch 1, in der der Rest R₂ einen gegebenenfalls eine oder zwei Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 7 oder einen aromatischen Rest mit 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung von Di(meth)acrylsäureestern nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Di(meth)acrylsäureester von trifunktionellen Alkoholen aus der Gruppe Gly-

zerin, Trimethylolmethan, -ethan oder -propan, mit einer der Säuren bzw. deren Anhydriden aus der Gruppe von Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Hexahydrophthalsäure, Phthalsäure oder Bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3,-dicarbonsäure im molaren Verhältnis von etwa 1:1 umsetzt.

4. Verwendung der neuen Verbindungen nach Anspruch 1 und 2 bzw. der Verfahrensprodukte nach Anspruch 3, gegebenenfalls in Abmischung mit anderen (Meth)acrylsäureestern als bei Sauerstoffausschluß erhärtende Klebe-, Dichtungs- oder Füllmassen.

5. Verwendung der neuen Verbindungen nach Anspruch 1 und 2 bzw. der Verfahrensprodukte nach Anspruch 3 als durch Aktivierungsmittel und/oder bei Bestrahlung durch UV-Licht oder Elektronenstrahlung härtbare bzw. vernetzbare Klebmittel.